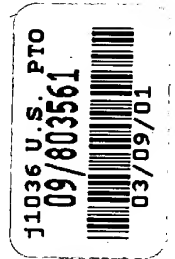


日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月10日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-072512

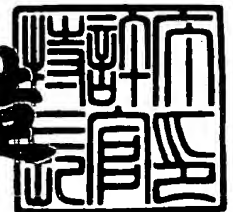
出 願 人  
Applicant (s):

ソニー株式会社

2001年 1月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3111318

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900832801

【提出日】 平成12年 3月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 6/18  
H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 原 富太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 渋谷 真志生

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 鈴木 祐輔

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

    【代表者】 出井 伸之

【代理人】

    【識別番号】 100067736

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086335

    【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極集電体と正極活物質とを有する正極と、  
負極集電体と負極活物質とを有する負極と、

マトリクスポリマ中に電解質塩が分散されてなり、上記正極と上記負極との間に配された固体電解質とを備え、

上記正極、上記負極又は上記固体電解質の少なくともいずれかに、ジエン化合物が含有されていることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項 2】 上記ジエン化合物は、1, 4-シクロヘキサジエンであることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質電池。

【請求項 3】 上記ジエン化合物は、上記固体電解質中に含有されていることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質電池。

【請求項 4】 上記ジエン化合物は、上記正極活物質の 1 g に対して、0. 0 0 0 1 m o l ~ 0. 0 0 0 5 m o l の範囲で含有されていることを特徴とする請求項 3 記載の固体電解質電池。

【請求項 5】 上記固体電解質は、上記正極側に形成された第 1 の固体電解質層と、上記負極側に形成された第 2 の固体電解質層との少なくとも 2 層からなり

上記ジエン化合物は、上記第 1 の固体電解質層中に、全含有量のうち 7 5 % 以上を含有されていることを特徴とする請求項 4 記載の固体電解質電池。

【請求項 6】 上記固体電解質は、膨潤溶媒を含有し、ゲル状であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質を有する固体電解質電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年のカメラ一体型VTR、携帯情報端末等の電子機器の小型軽量化、ポータブル化に伴い、これら電子機器の供給電源となる二次電池に対しても、さらなる軽量化、且つ高エネルギー密度化が求められている。

## 【0003】

一般用途の二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池、非水電解液電池が挙げられる。ところが、このような二次電池は、電解質として液体を用いているため、内部の液が漏れ、周辺の電子部品に影響を与えるおそれがある。そこで、電解液を固体化した固体電解質が提案されている。

## 【0004】

中でも、マトリクスポリマに非水溶媒を含浸させたゲル状の固体電解質（以下、ゲル電解質と称する。）は、その電解液相がイオン伝導のメインパスとなるため、電解液に準ずるレベルの高いイオン伝導性が期待できることから、活発に開発が進められている。

## 【0005】

このようなゲル電解質を用いた非水電解質二次電池は、以下のような構成となっている。アルミニウム薄板からなる正極集電体上に例えば $\text{LiCoO}_2$ と黒鉛とからなる正極活物質が積層されて、正極を形成している。また、銅薄板からなる負極集電体上にカーボン、コークス、グラファイト等からなる負極活物質が形成されて負極を形成している。これら負極と正極との間に、ポリプロピレン、ポリエチレン等の微多孔性フィルムからなるセパレータが挟み込まれ、さらに負極と正極とセパレータとの間には、ゲル電解質が充填されて、サンドイッチ構造の素電池を構成している。この素電池は、アルミニウム箔等の金属薄膜と、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムとからなる封入材の内部に密閉、収納されている。

## 【0006】

このような非水電解質二次電池に用いられる非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロ

ラクトン等のカーボネート類や、エステル類等が挙げられる。これらの溶媒は、特開平4-332479号公報、特開平4-337247号公報に示すように、充電電圧が4Vを越える状態で充放電を繰り返したり、充電状態で長時間保存すると電池特性が劣化することで知られている。これらの特性劣化は、高電圧によって非水溶媒が酸化分解することに大きく起因する。このため、4V級の高容量非水電解質電池の性能を向上させるために、非水溶媒の特性改良が不可欠となっている。また、電解質として固体電解質を用いる固体電解質電池においては、固体電解質成分の酸化分解を防止するための対策が望まれている。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述のような非水溶媒の分解による電池特性の劣化を防止するために、例えば特開平4-249870号公報に開示されるように、トルエンが添加された電池が提案されている。また、特開平9-35746号公報に開示されるように、炭素負極表面における非水溶媒の分解を防止するために、リチウムイオンに対して安定に配位する化合物を非水溶媒中に添加する方法が提案されている。

#### 【0008】

しかしながら、上述のような方法はいずれも、非水溶媒の酸化分解による電池性能を防止する手段としては不十分であり、充放電サイクルの繰り返しの伴い、電池性能の劣化を引き起こしてしまっていた。

#### 【0009】

そこで本発明はこのような従来の実状に鑑みて提案されたものであり、電解質成分の酸化分解を抑制し、優れた電池性能を維持できる固体電解質電池を提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、電解質成分の酸化分解は、主に充電状態の正極から発生する活性酸素に起因するとの知見に至った。

## 【 0 0 1 1 】

本発明にかかる固体電解質電池は、このような知見に基づいて完成されたものであって、負極集電体と負極活物質とを有する負極と、正極集電体と正極活物質とを有する正極と、マトリクスポリマ中に電解質塩が分散されてなり、上記負極と上記正極との間に配された固体電解質とを備え、上記負極、上記正極又は上記固体電解質の少なくともいずれかに、ジエン化合物が含有されていることを特徴とする。

## 【 0 0 1 2 】

以上のように構成された固体電解質電池では、含有されたジエン化合物が活性酸素を捕捉して、電解質成分の酸化分解を抑制する。

## 【 0 0 1 3 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる固体電解質電池の具体的な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【 0 0 1 4 】

本実施の形態に係る固体電解質電池の一構成例を図 1 に示す。この固体電解質電池 1 は、素電池 2 と、シール部 S 1、S 2 及び S 3 をシールされることにより素電池 2 を内部に封入する外装フィルム 3 と、外装フィルム 3 の外に一端を引き出された正極リード 4 と、外装フィルム 3 の外に一端を引き出された負極リード 5 と、負極リード 5 と正極リード 4 とを外装フィルム 3 のシール部 S 1 において被覆し外装フィルム 3 の密閉性を高める樹脂フィルム 6 とを有している。

## 【 0 0 1 5 】

素電池 2 は、図 2 に示すように、負極集電体 7 と負極活物質層 8 とを有する負極 9 及び正極集電体 1 0 と正極活物質層 1 1 とを有する正極 1 2 を、固体電解質層 1 3 を介して積層することにより構成されている。そして、正極 1 2 には正極リード 4 が、負極 9 には負極リード 5 がそれぞれ接続されている。

## 【 0 0 1 6 】

そして、本発明における固体電解質電池 1 は、正極活物質層 1 1、負極活物質層 8 又は固体電解質層 1 3 の少なくともいずれかに、活性酸素を捕捉する機能を

有するジエン化合物を含有している。

【0017】

この固体電解質電池1が充電状態とされ、正極12から活性酸素が発生した場合であっても、活性酸素はジエン化合物に捕捉されるため、活性酸素による電解質成分の酸化分解が抑制される。したがって、ジエン化合物を正極活物質層11、負極活物質層8又は固体電解質層13の少なくともいずれかに含有させることにより、電解質成分の酸化分解に起因する電池性能の劣化を防止することができる。

【0018】

特に、具体的なジエン化合物として、1,4-シクロヘキサジエンを用いることで、活性酸素を捕捉して電解質成分の酸化分解を抑制する効果が顕著に認められる。また、具体的なジエン化合物として、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5-ヘキサジエン、1-(9-アントラセニル)-4-フェニル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、6-アセトキシシクロペンタジエン、ジペンテン等を用いることもできる。

【0019】

上述のようなジエン化合物の含有量は、含有される電池内部の部位によっても異なるが、例えば固体電解質層13中に含有されている場合、正極12を構成する正極活物質の1gに対して、0.0001mol~0.0005molの範囲であることが好ましく、特に0.0003mol~0.0005molの範囲であることが好ましい。正極活物質の1gに対して、ジエン化合物の含有量が0.0005molを上回ると、ジエン化合物同士が重合反応を起こしたり、副生成物としてガスを発生する虞がある。また、正極活物質の1gに対して、ジエン化合物の含有量が0.0001mol未満であると、電解質成分の酸化分解を抑制する効果を十分に得られない虞がある。なお、ジエン化合物の含有量が正極活物質1g当たり0.0001mol~0.0005molの範囲であるとき、例えば一般的なリチウムイオン二次電池に用いられる非水電解液量に当てはめて換算



すると、ジエン化合物の含有量は約1体積%～5体積%の範囲となる。

#### 【0020】

上述のジエン化合物は、反応機構上、固体電解質層13中に含有されることが好ましく、特に活性酸素が発生し易い正極12に近接する部位に含有されることで、効率よく作用させることができる。具体的には、図2に示すように、固体電解質層13が、正極12側に形成された第1の固体電解質層13aと、負極9側に形成された第2の固体電解質層13bとの2層からなるとき、ジエン化合物は、第1の固体電解質層13a中に全含有量のうち75%以上を含有されていることが好ましく、特に好ましくは80%以上、95%以下の範囲である。正極12に近接する第1の固体電解質層13a中に、適量のジエン化合物が保持されることにより、正極12から発生する活性酸素をジエン化合物が速やかに捕捉するため、効率よく電解質成分の酸化分解を抑制することができる。一方、第1の固体電解質層13a中に含有されるジエン化合物が、全含有量のうち75%未満であると、活性酸素が発生する正極12とジエン化合物の大部分が含有されている部位との距離が開き、発生した活性酸素を確実に捕捉できない虞がある。

#### 【0021】

また、第1の固体電解質層13aの厚みは、10 $\mu$ m以下とすることが好ましい。第1の固体電解質層13aの厚みを10 $\mu$ m以下とすることで、ジエン化合物の大部分を正極12の近傍に配することができる。一方、第1の固体電解質層13aの厚みが10 $\mu$ mを上回ると、第1の固体電解質層13a中に上述の適正量のジエン化合物を含有させたとしても、第1の固体電解質層13aにおけるジエン化合物の濃度が薄まってしまう。この結果、発生した活性酸素を捕捉する効果が弱まり、電池性能の劣化を引き起こす虞がある。

#### 【0022】

正極12は、正極活物質を含有する正極活物質層11が、正極集電体10の上に形成されて構成されている。この正極集電体10としては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

#### 【0023】

正極活物質は、例えばリチウムイオン二次電池を構成する場合、リチウムイオ

ンまたは陰イオンを吸蔵放出可能な物質であれば特に限定されることはないが、酸化電位がリチウムに対し 2.5 V 以上であることが好ましい。このような物質として、例えばコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネルマンガン酸リチウム等のリチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。これらのリチウム複合酸化物は、一種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また、正極活物質として、硫化モリブデン、硫化チタン等の遷移金属カルコゲン、ポリアニリン、ポリピロール等のヘテロ原子共役系高分子化合物、ポリジアセチレン、ポリフェニレンビニレン等の共役系高分子化合物等を用いることもできる。

## 【0024】

また、負極 9 は、負極活物質を含有する負極活物質層 8 が、負極集電体 7 上に形成されて構成されている。この負極集電体 7 としては、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

## 【0025】

負極活物質にはリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を用いることができる。このようなりチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、リチウム金属及びその合金、又は炭素材料等を用いることができる。炭素材料として具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、アセチレンブラック等のカーボンブラック類、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子焼成体、コーヒー豆焼成体、セルロース焼成体、竹焼成体等が挙げられる。

## 【0026】

固体電解質層 13 としては、隔膜性及び粘着性を有する高分子固体電解質や、この高分子固体電解質に可塑剤を添加したゲル電解質等を用いることができる。

## 【0027】

例えば、高分子固体電解質は、マトリクスポリマ中に電解質塩が分散されてなる。

## 【0028】

電解質塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{L}$

i F、LiBr等を単独又は混合して使用することができる。その中でも、イオン伝導性等の観点から、LiPF<sub>6</sub>を使用することが好ましい。

【0029】

マトリクスポリマは、ポリマ単体もしくはこれを用いたゲル電解質が、室温で1 mS/cm以上のイオン伝導度を示すものであれば、特に化学的な構造は限定されない。このマトリクスポリマとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系化合物、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリン等のハロゲン含有高分子化合物、ポリメタクリル酸やその種類のエステル、ポリアクリルアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等を主体とする高分子化合物や、それらの誘導体、共重合体、混合物等を用いることができる。化学的安定性及びイオン伝導性の観点からは、ポリフッ化ビニリデンを主成分とした系を用いることが好ましい。

【0030】

ゲル電解質は、電解質塩と、マトリクスポリマと、可塑剤としての非水溶媒とを含有する。

【0031】

上記高分子固体電解質をゲル電解質とする可塑剤としては、特に限定されるものではないが、リチウム二次電池の作動電位範囲内で容易に分解反応を起こし得ない非水溶媒を用いることが好ましい。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルフォオキサイド、1,3-ジオキサラン、メチルスルフォメート、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、スルホラン、2,4-ジフロロアニソール、ビニレンカーボネート等の非水溶媒を単独又は混合して用いることができる。

【0032】

外装フィルム3は、図3に示すように、外周縁部をヒートシールされることにより素電池2を内部に密閉する熱融着層14と、アルミニウム箔等からなる金属

層15と、ナイロン等の絶縁樹脂等からなる外装層16とから構成される。外装フィルム3はこのような高分子多層フィルムからなるため、軽量・薄厚にもかかわらず、高い気密性及び優れた機械的強度を固体電解質電池1に付与することができる。

## 【0033】

樹脂フィルム6は、外装フィルム3と正極リード4及び負極リード5との接触部分に配されている。樹脂フィルム6を配することで、外装フィルム3のバリ等によるショートが防止され、また、外装フィルム3と正極リード4及び負極リード5との接触性が向上する。

## 【0034】

上記樹脂フィルム6の材料としては、正極リード4及び負極リード5に対して接着性を示すものであれば材料は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン及びこれらの共重合体等、ポリオレフィン樹脂からなるものを用いることが好ましい。また、上記樹脂フィルム6の厚みは、熱融着前の厚みで $20\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。樹脂フィルム6の厚みが $20\mu\text{m}$ より薄くなると取り扱い性が悪くなり、また、 $300\mu\text{m}$ よりも厚くなると水分が透過しやすくなり、電池内部の気密性を保持することが困難になる。

## 【0035】

そして、上述したような本実施の形態に係る固体電解質電池1は、つぎのようにして製造される。

## 【0036】

まず、正極12を作製する。正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体10となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより正極活物質層11が形成されて正極シートが作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。次に、正極シートを所定の形状に切り出し、正極活物質層11の非形成部分に例えばアルミニウム製の正極リード4を溶接して、正極12が得られる。

## 【0037】

次に、負極9を作製する。負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体7となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより負極活物質層8が形成されて負極シートが作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。次に、負極シートを所定の形状に切り出し、負極集電体7の負極活物質層8の非形成部分に、例えばニッケル製の負極リード5を溶接して、負極9が得られる。

## 【0038】

次に、図4に示すように、正極活物質層11上に、第1の固体電解質層13aを形成する。例えば固体電解質層13としてゲル電解質を用いる場合には、まず、非水溶媒に電解質塩を溶解させて可塑剤を作製する。そして、この可塑剤にジエン化合物を含有させる。このとき、ジエン化合物の全含有量のうち、75%以上を含有させることが好ましい。さらに、ジエン化合物を含有した可塑剤にマトリクスポリマを添加し、よく攪拌してマトリクスポリマを溶解させてゾル状の電解質溶液を得る。そして、この電解質溶液を正極活物質層11上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、正極活物質層11上にゲル電解質からなる第1の固体電解質層13aが形成される。

## 【0039】

このとき、第1の固体電解質層13aの厚みが、 $10\mu\text{m}$ 以下となるように、上述の電解質溶液を塗布することが好ましい。全含有量のうち75%以上のジエン化合物を含有させて電解質溶液を調製し、これを用いて第1の固体電解質層13aの厚みを $10\mu\text{m}$ 以下として塗布することで、適正な量のジエン化合物を正極12の近傍に配することができる。

## 【0040】

次に、図5に示すように、負極活物質層8上に、第2の固体活物質層13bを形成する。まず、非水溶媒に電解質塩を溶解させて可塑剤を作製する。そして、この可塑剤に、第1の固体電解質層13aを形成する際に添加したジエン化合物の残りを添加する。さらに、ジエン化合物を含有した可塑剤にマトリクスポリマ

を添加し、よく攪拌してマトリクスポリマを溶解させてゾル状の電解質溶液を得る。そして、この電解質溶液を負極活物質層 8 上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、負極活物質層 8 上にゲル電解質からなる第 2 の固体電解質層 1 3 b が形成される。

## 【 0 0 4 1 】

そして、以上のようにして作製された正極 1 2 と負極 9 とを、第 1 の固体電解質層 1 3 a と第 2 の固体電解質層 1 3 b とが対向するように貼り合わせてプレスし、素電池 2 とする。

## 【 0 0 4 2 】

最後に、この素電池 2 を外装フィルム 3 で挟み、正極リード 4 及び負極リード 5 と外装フィルム 3 とが重なる部分に樹脂フィルム 6 を配する。そして、外装フィルム 3 の外周縁部を封口し、正極リード 4 と負極リード 5 とを外装フィルム 3 の封口部に挟み込むとともに素電池 2 を外装フィルム 3 中に密閉する。さらに、外装フィルム 3 によってパックされた状態で、素電池 2 に対して熱処理を施す。以上のようにして固体電解質電池 1 が完成する。

## 【 0 0 4 3 】

上述のように、この固体電解質電池 1 は、電池の内部で発生した活性酸素を捕捉する機能を有するジエン化合物を含有している。このため、電解質成分の酸化分解を防止し、優れた電池性能を維持することが可能となる。

## 【 0 0 4 4 】

なお、上述した実施の形態では、正極 1 2 と負極 9 とを積層した構成の素電池を、外装フィルム内に密閉した場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、例えば図 6 に示すように、素電池 2 が帯状の正極 1 2 と帯状の負極 9 とを固体電解質層 1 3 を介して積層し、巻回された構造であっても適用可能である。また、本発明は、例えば図 7 に示すように、素電池 2 が帯状の正極 1 2 と帯状の負極 9 とを固体電解質層 1 3 を介して積層し、これを交互に折り畳まれた構造であっても適用可能である。

## 【 0 0 4 5 】

なお、固体電解質層として隔膜性の低い電解質を用いる場合には、負極と正極

との物理的接触を防止するため、負極と正極との間に、セパレータを配することもできる。セパレータとしては、多孔質ポリオレフィンや不織布等を用いることができる。

【0046】

なお、上述したような本実施の形態に係る固体電解質電池は、円筒型、角型、コイン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0048】

〈サンプル1〉

先ず、負極を次のようにして作製した。

【0049】

粉碎した黒鉛粉末を90重量部と、結着剤としてポリ（フッ化ビニリデン- $\alpha$ -ヘキサフルオロプロピレン）を10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこの負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、得られたスラリー状の負極合剤を、負極集電体である厚さ10 $\mu$ mの銅箔に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。

【0050】

次に、正極を作製した。

【0051】

正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル：1モルの比率で混合し、空气中900℃で5時間焼成した。得られた $\text{LiCoO}_2$ を91重量部と、導電剤として黒鉛を6重量部と、結着剤としてポリ（フッ化ビニリデン- $\alpha$ -ヘキサフルオロプロピレン）を10重量部とを

混合して正極合剤を調製し、さらにこの正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。そして、得られたスラリー状の正極合剤を、正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。なお、正極の単位面積当たりの活物質面積密度は、 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

## 【0052】

次に、ゲル状電解質を作製した。

## 【0053】

負極及び正極上に、炭酸エチレンを31重量部と、炭酸プロピレンを41重量部と、 $\gamma$ -ブチロラクトンを10重量部と、 $\text{LiPF}_6$ を15重量部と、1,4-シクロヘキサジエンを3重量部とからなる可塑剤を30重量部に、ポリ(フッ化ビニリデン-*c*o-ヘキサフルオロプロピレン)を10重量部、そして炭酸ジエチルを60重量部とを混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジエチルを気化、除去しゲル状電解質を得た。

## 【0054】

次に、ゲル状電解質を塗布した負極及び正極を、ゲル状電解質側を合わせて、圧着することで、面積が $5\text{cm}\times 4\text{cm}$ であり、厚さが $0.4\text{cm}$ である平板型の素電池を作製した。得られた素電池を、ポリプロピレン/アルミニウム/ナイロンの3層構造からなるラミネートフィルムにて真空パックし、電池を作製した。

## 【0055】

なお、得られた電池内の正極活物質の1g当たりに対する、ゲル電解質中の1,4-シクロヘキサジエンの量は、 $36\text{mg}$  ( $0.00045\text{mol}$ )であった。

## 【0056】

## 〈サンプル2〉

ゲル状電解質を作製する際に用いる可塑剤の組成を、炭酸エチレンを32重量部と、炭酸プロピレンを42重量部と、 $\gamma$ -ブチロラクトンを10重量部と、 $\text{LiPF}_6$ を15重量部と、1,4-シクロヘキサジエンを1重量部としたこと以



外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0057】

なお、得られた電池内の正極活物質の1g当たりに対する、ゲル電解質中の1, 4-シクロヘキサジエンの量は、12mg (0.00015mol)であった。

【0058】

〈サンプル3〉

ゲル状電解質を作製する際に用いる可塑剤の組成のうち、1, 4-シクロヘキサジエンを3重量部用いる代わりに、1, 5-シクロオクタジエンを3重量部用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0059】

なお、得られた電池内の正極活物質の1g当たりに対する、ゲル電解質中の1, 5-シクロオクタジエンの量は、36mg (0.00033mol)であった。

【0060】

〈サンプル4〉

まず、サンプル1と同様にして、負極及び正極を作製した。

【0061】

次に、負極上に、炭酸エチレンを32.2重量部と、炭酸プロピレンを42.2重量部と、 $\gamma$ -ブチロラクトンを10重量部と、 $\text{LiPF}_6$ を15重量部と、1, 4-シクロヘキサジエンを0.6重量部とからなる可塑剤を30重量部に、ポリ(フッ化ビニリデン-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン)を10重量部、そして炭酸ジエチルを60重量部とを混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジエチルを気化、除去しゲル状電解質を得た。

【0062】

一方、正極上に、炭酸エチレンを31.3重量部と、炭酸プロピレンを41.3重量部と、 $\gamma$ -ブチロラクトンを10重量部と、 $\text{LiPF}_6$ を15重量部と、1, 4-シクロヘキサジエンを2.4重量部とからなる可塑剤を30重量部に、ポリ(フッ化ビニリデン-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン)を10重量部、そ

して炭酸ジエチルを60重量部とを混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジエチルを気化、除去しゲル状電解質を得た。

## 【0063】

そして、ゲル状電解質を塗布した負極及び正極を、ゲル状電解質側を合わせてサンプル1と同様にして電池を作製した。

## 【0064】

なお、得られた電池内の正極活物質の1g当たりに対する、ゲル電解質中の1,4-シクロヘキサジエンの量は、36mg(0.00045mol)であった。また、正極側に形成されたゲル状電解質中には、添加された1,4-シクロヘキサジエンの全含有量のうち、約80%が含有されていることになる。

## 【0065】

## 〈サンプル5〉

ゲル状電解質を作製する際に用いる可塑剤の組成を、炭酸エチレンを42.5重量部と、炭酸プロピレンを42.5重量部と、 $\text{LiPF}_6$ を15重量部とし、1,4-シクロヘキサジエンを用いなかったこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

## 【0066】

## 〈サンプル6〉

ゲル状電解質を作製する際に用いる可塑剤の組成を、炭酸エチレンを27重量部と、炭酸プロピレンを36重量部と、 $\gamma$ -ブチロラクトンを9重量部と、 $\text{LiPF}_6$ を15重量部と、1,4-シクロヘキサジエンを13重量部としたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

## 【0067】

なお、得られた電池内の正極活物質の1g当たりに対する、ゲル電解質中の1,4-シクロヘキサジエンの量は、150mg(0.00188mol)であった。

## 【0068】

## 〈サンプル7〉

サンプル4で負極上に形成したゲル状電解質を正極上に形成し、サンプル4で

正極上に形成したゲル状電解質を負極上に形成したこと以外は、サンプル4と同様にして電池を作製した。

## 【0069】

なお、正極側に形成されたゲル状電解質中には、添加された1, 4-シクロヘキサジエンの全含有量のうち、約20%が含有されていることになる。

## 【0070】

以上のようにして作製された電池について、初充電として100mA定電流/4.2V定電圧充電を行い、100mA、3Vカットでの初期放電容量を測定した。その後に、充放電サイクル試験として、250mAの定電流充放電を500サイクル行い、300サイクル後及び500サイクル後の容量維持率を測定した。また、充放電サイクル試験中のガスの発生状況について、目視にて評価した。ガスの発生状況については、ガスが発生しなかったものを無しとし、ガスが発生してラミネートフィルムが膨張し、電池の外観を損ねたものを有りとして表した。結果を表1に示す。

## 【0071】

【表1】

	初期容量 (mAh)	容量維持率(%)		ガス発生
		300サイクル後	500サイクル後	
サンプル1	450	94	85	無し
サンプル2	450	92	80	無し
サンプル3	450	90	78	無し
サンプル4	450	95	87	無し
サンプル5	450	86	71	無し
サンプル6	450	90	80	有り
サンプル7	450	88	79	無し

## 【0072】

表1の結果からも明らかなように、ジエン化合物を含有しているサンプル1～サンプル4は、ジエン化合物を含有していないサンプル5に比べて、300サイクル後及び500サイクル後のいずれにおいても、優れた容量維持率を示したことがわかった。

## 【0073】

サンプル1及びサンプル2は優れた容量維持率を示すとともに、充放電サイクルに伴うガスの発生も見られなかった。一方、1, 4-シクロヘキサジエンの含有量が、正極活物質の1gに対して0.00188molであるサンプル6では、容量維持率は比較的良好であったが、充放電サイクルに伴ってガスが発生し、電池の外観に悪影響を及ぼしていた。このことから、ジエン化合物の含有量は、正極活物質の1gに対して、0.0001mol~0.0005molの範囲であることが好ましいことがわかった。

## 【0074】

また、サンプル1とサンプル3との比較から、ジエン化合物の中でも、特に1, 4-シクロヘキサジエンを用いることで、充放電サイクルを向上させる効果が著しいことがわかった。

## 【0075】

また、正極側のゲル電解質に、1, 4-シクロヘキサジエンを全含有量のうち80%含有しているサンプル4は、1, 4-シクロヘキサジエンの含有比率が正極側のゲル電解質と負極側のゲル電解質とで入れ替わっているサンプル7に比べて、特に優れた充放電サイクル特性を示すことがわかった。

## 【0076】

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、正極、負極又は固体電解質層の少なくともいずれかにジエン化合物を含有させることで、上記ジエン化合物が活性酸素を捕捉するため、電解質成分の酸化分解が防止される。したがって、電解質成分が酸化されることに起因する電池性能の劣化を抑制し、優れた電池性能を維持できる固体電解質電池を提供することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明にかかる固体電解質電池の一構成例を示す平面図である。

## 【図2】

図1に示す固体電解質電池の、A-B線における断面図である。

【図3】

外装フィルムを示す要部概略断面図である。

【図4】

第1の固体電解質層が形成された正極を示す斜視図である。

【図5】

第2の固体電解質層が形成された負極を示す斜視図である。

【図6】

素電池の他の構成例を示す断面図である。

【図7】

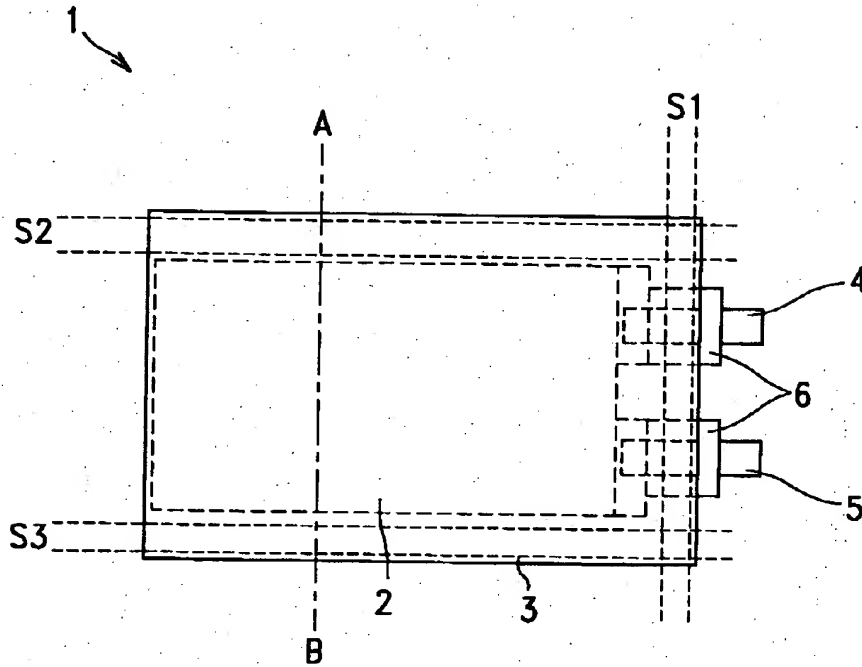
素電池の他の構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

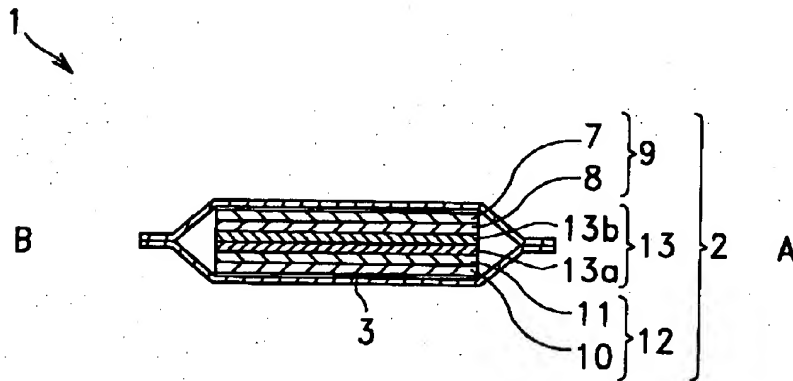
1 固体電解質電池、2 素電池、3 外装フィルム、7 負極集電体、8 負極活物質層、9 負極、10 正極集電体、11 正極活物質層、12 正極、13 固体電解質層、13a 第1の固体電解質層、13b 第2の固体電解質層

【書類名】 図面

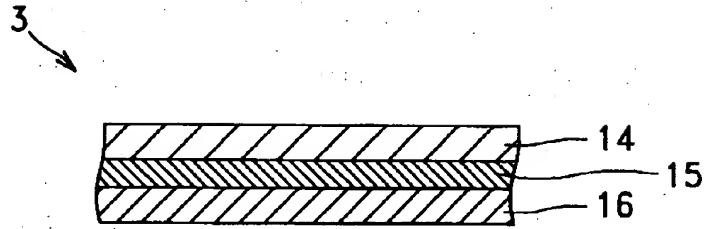
【図 1】



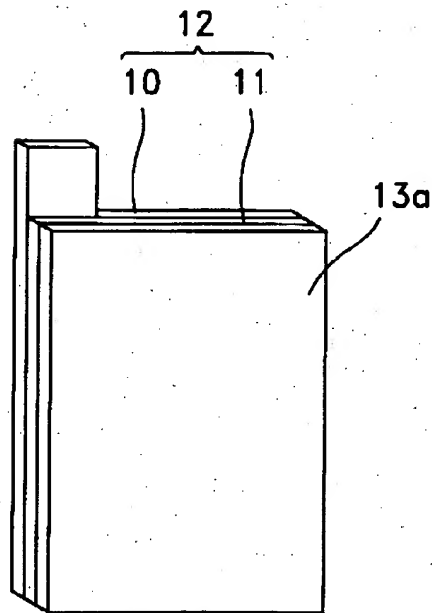
【図 2】



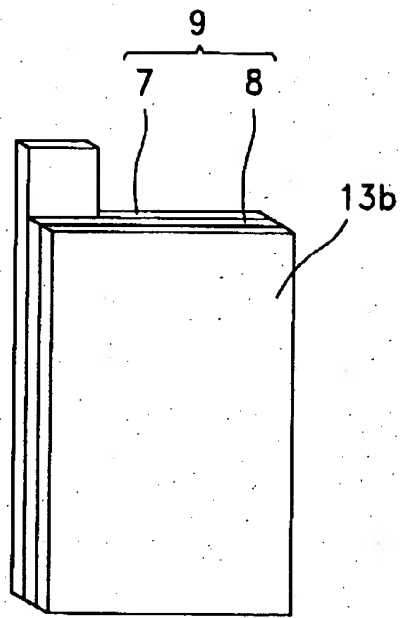
【図 3】



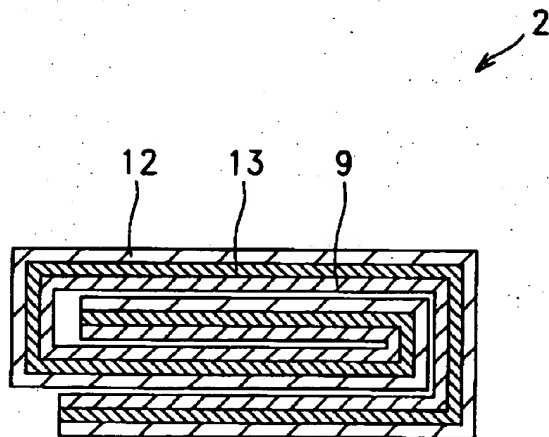
【図 4】



【図 5】

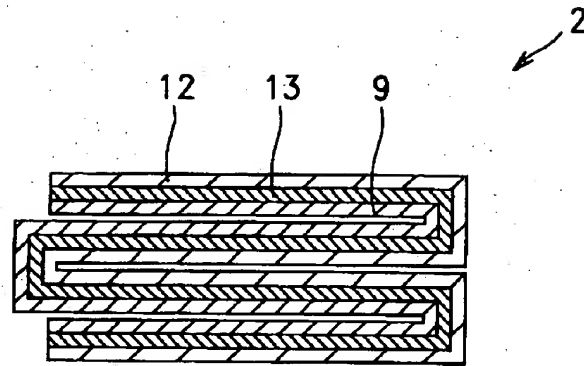


【図 6】





【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解質成分の酸化分解を抑制し、優れた電池性能を維持できる。

【解決手段】 負極集電体 7 と負極活物質 8 とを有する負極 9 と、正極集電体 10 と正極活物質 11 とを有する正極 12 と、マトリクスポリマ中に電解質塩が分散されてなり、上記負極 9 と上記正極 12 との間に配された固体電解質 13 とを備え、上記負極 9、上記正極 12 又は上記固体電解質 13 の少なくともいずれかに、ジエン化合物が含有されている。

④ 【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社